

**PRODUCTION OF UNSATURATED GLYCOL DIESTER**

Patent Number: JP10036314  
Publication date: 1998-02-10  
Inventor(s): HARA YOSHINORI; KUSAKA HARUHIKO  
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP  
Requested Patent: ☐ JP10036314  
Application Number: JP19960193592 19960723  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C69/16; B01J27/057; C07C67/055  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a corresponding unsaturated glycol carboxylic diester in high activity and selectivity while limiting the leaching of rhodium as a component of the catalyst used to a minimum, by reaction of a conjugated diene with a carboxylic acid and molecular oxygen.

**SOLUTION:** A conjugated diene is reacted with a carboxylic acid and molecular oxygen in the presence of a solid catalyst containing both rhodium and tellurium as active components to obtain the corresponding unsaturated glycol carboxylic diester. In this case, the solid catalyst to be used is prepared by the following process: a rhodium compound and a tellurium compound each in the form of solution are supported on an inorganic porous support and then evaporated to dryness under reduced pressures followed by, if needed, baking and reduction.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36314

(43)公開日 平成10年(1998) 2月10日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 7 C 69/16            |       |        | C 0 7 C 69/16  |        |
| B 0 1 J 27/057           |       |        | B 0 1 J 27/057 | Z      |
| C 0 7 C 67/055           |       |        | C 0 7 C 67/055 |        |
| // C 0 7 B 61/00         | 3 0 0 |        | C 0 7 B 61/00  | 3 0 0  |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-193592

(22)出願日 平成8年(1996) 7月23日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 原 善則

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 日下 晴彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 不飽和グリコールジエステルの製造法

(57)【要約】

【課題】 共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する方法において、該エステルを高活性、高選択的に得ることができ、且つロジウムを最小限に留めることのできる方法の提供。

【解決手段】 ロジウム及びテルルを活性成分として含む固体触媒の存在下に、共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する方法において、固体触媒としてロジウム化合物及びテルル化合物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下において乾燥し、必要に応じて焼成後、還元して得られる触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジウム及びテルルを活性成分として含む固体触媒の存在下に、共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する方法において、固体触媒としてロジウム化合物及びテルル化合物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下において乾燥し、必要に応じて焼成後、還元して得られる触媒を用いることを特徴とする不飽和グリコールジエステルの製造法。

【請求項2】 減圧度が、100 Torr以下である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 減圧度が、50 Torr以下である請求項1に記載の方法。

【請求項4】 無機多孔質担体としてシリカを用いる請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 原料の共役ジエンとしてブタジエン、カルボン酸として酢酸を用い、目的生成物として1, 4-ジアセトキシ-2-ブテンを得る請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不飽和グリコールジエステルの製造法に関する。詳しくは、本発明は、特定の方法で調製されたロジウム及びテルル含有触媒の存在下に、共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させることにより不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する方法に関する。不飽和グリコールジエステル、例えばブテンジオールジエステルはエンジニアリングプラスチック、エラストマー、弾性繊維、合成皮革等の原料である1, 4-ブタンジオールを製造するための重要な中間化合物である。また、ブテンジオールジエステルは、高性能溶剤や弾性繊維の原料であると共に、沸点が低く優れた溶解性を有する溶媒でもあるテトラヒドロフランを製造するための重要な中間体でもある。

## 【0002】

【従来の技術】従来、このブテンジオールジエステルを製造する方法としては数多くの提案がなされており、中でもパラジウムとテルルを担体に担持させた固体触媒を使用し、ブタジエンを酢酸、及び分子状酸素と反応させてブテンジオールジアセテートを製造する方法がよく知られている。しかしながら、活性成分としてパラジウムとテルルを使用すると活性、並びに1, 4-ジアセトキシ-2-ブテンへの選択性が低くなるという問題点があった。

【0003】これに対し、ロジウムとテルルを活性成分として使用する方法が提案されており、公知である。例えば、特開昭52-139004号公報では活性成分としてロジウムとテルル及び／又はセレンを用いること、特開昭53-37609号公報では、活性成分としてロ

ジウム又はロジウムとテルル及び／又はセレンを用いること、又、特開昭53-44502号公報では、これに更にモリブデンを添加した触媒を用いることがそれぞれ開示されている。また、特開昭53-2414号公報では、ロジウム、パラジウム、白金のうちの少なくとも一種の金属と硫黄を組み合わせて用いること、特開昭51-108010号公報では、パラジウム、ロジウム、白金の中から選ばれる金属一種以上とテルル及び／又は硫黄を組み合わせて用いること、更に特開昭52-91817号公報では、ある特定の割合のロジウム、白金、パラジウム、テルルを活性成分として用いることが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ロジウムを活性成分として用いた場合には、反応条件下、系中にロジウムが溶出してくるという問題点がある。ロジウムは特に高価な金属でありそのロスを経済的に大きな負担となる。また、工業的に使用する場合にロジウムの経時的な溶出があると反応活性、選択性の低下により安定した運転条件が得られなくなることが懸念される。従って、本発明の課題は共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて不飽和グリコールジエステルを高活性、高選択的に製造するための安定した触媒を提供し、この触媒の使用により不飽和グリコールジエステルを工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記従来技術の問題点を解決し、工業的に使用可能な触媒の開発を行い、この触媒を用いる不飽和グリコールジエステルの製造方法の確立を課題として鋭意検討を重ねた結果、ロジウム化合物及びテルル化合物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下において乾燥し、必要に応じて焼成後、還元して得られる触媒の存在下、反応を行うとロジウムの溶出が大幅に抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、ロジウム及びテルルを活性成分として含む固体触媒の存在下に共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する方法において、固体触媒としてロジウム化合物及びテルル化合物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下において乾燥し、必要に応じて焼成後、還元して得られる触媒を用いることを特徴とする不飽和グリコールジエステルの製造法、にある。以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

## (1) 触媒の調製法

本発明に用いられる触媒はロジウム化合物及びテルル化合物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下

にて乾燥し、必要に応じて焼成し、次いで還元することにより調製される。活性成分の担持方法については特に限定はされないが、含浸法、浸漬法、沈澱法、ポアフィリング法等が用いられる。なお、以下の触媒の担持方法については浸漬法により説明する。

【0008】本発明における共役ジエンのアシロキシ化触媒の担体としては、本質的に本反応条件下に変化しない無機多孔体が使用される。例えば、活性炭、グラファイト等の炭素担体、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、等の酸化物担体、及びそれらの混合酸化物、等が使用される。特に活性、選択性の面から、又、強度的にも優れ、工業触媒としたときに有利な点からシリカが好適に用いられる。使用される担体の物性としては、多孔質である必要があり、特にその平均細孔直径が重要である。好ましい平均細孔直径は3nm以上である。この具体的な理由は未だ明らかにはなっていないが、基質である共役ジエン並びに反応試剤である、酸素、酢酸の細孔内への拡散が阻害される、重合性のある共役ジエンが比較的近距离に存在するようになるので重合反応が促進される、等の要因が考えられる。また、その細孔容積は、余り大きすぎると強度が低下し好ましくない。好ましい細孔容積は、0.5~2.0ml/gの範囲である。更に好ましくは、1~1.5ml/gの範囲である。

【0009】この時、使用されるロジウム化合物、及びテルル化合物としては、該金属の硝酸、硫酸、塩酸等の無機酸塩、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物、又は、錯塩、更には、カルボニル錯体や、アセチルアセトナート塩に代表されるような有機金属化合物も使用することが可能である。具体的には、ロジウム化合物としては、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、酢酸ロジウム、水酸化ロジウム、酸化ロジウム、ヘキサクロロロジウムナトリウム、ヘキサクロロロジウムアンモニウム、クロロペンタアンミンロジウム、クロロヘキサアンミンロジウム、ヘキサシアノロジウムカリウム、トリクロロトリピリジンロジウム、クロロシクロオクタジエニルロジウム、テトラロジウムドデカカルボニル、ジカルボニアルアセチルアセトナートロジウム、等が用いられる。また、テルル化合物としては、塩化テルル(II)、(IV)、酸化テルル(IV)、(VI)、テルル酸( $H_6TeO_6$ )、金属テルル、ソジウムハイドロジェンテルライド( $NaHTe$ )、ジフェニルジテルライド( $PhTe$ )<sub>2</sub>、等が用いられる。

【0010】一方、使用される溶媒には制限はなく、基本的にこれらの金属化合物が溶解する溶媒であればよい。有機金属化合物の場合、溶解できる溶媒は、有機溶媒であることが多いが、水系溶媒に溶解可能な化合物を使用する場合には、安全上、経済上の観点から有機系溶媒より水溶媒(酸や、アルカリを含有していても差支えない)を用いるのがより好ましい。

【0011】触媒成分を浸漬して担持する場合、ロジウム化合物とテルル化合物の両者を溶解した水溶液に担体を浸漬した後乾燥する共担持でもよいし、担体をロジウム化合物の水溶液に浸漬させた後一旦乾燥し、次いでテルル化合物の水溶液に浸漬後乾燥するやり方でもよいし、この逆の順序で担持してもよい。また、担持に必要な量を一度に担持しても、数回に分けて担持してもよい。

【0012】含浸の後、乾燥して溶媒を触媒系から除去する。本発明における乾燥は、減圧下に行う。この時の減圧度は、基本的には、常圧より低い圧力であれば差支えないが、実用的な乾燥速度を得るために好ましくは、100torr以下、更に好ましくは、50torr以下が採用される。また、この時の乾燥温度は、基本的には、室温で行っても十分発明の効果は得られる。しかしながら、乾燥速度を早くするために加温して行っても差支えない。この時、採用される温度範囲は、室温~300℃、好ましくは50~200℃の範囲である。

【0013】担体に担持するロジウムの量は多いほど単位触媒重量当りの反応活性は高くなるが、経済的な観点から多すぎると工業的に好ましくない。これらの点から、ロジウムの担持量は触媒の全体の重量に対し、0.01~20%、の範囲から選択され、更には0.1~10%の範囲が好ましい。担体に担持するテルルの量は、多すぎると反応を阻害する上、選択性も低下するので好ましくない。一方、少なすぎると、やはり反応活性が低くなる上にロジウムが触媒系外に溶出するので好ましくない。実用的な反応成績が得られる範囲として、ロジウムに対して、原子比で、0.01~2.0の範囲から選択され、更に好ましくは0.05~1.0の範囲から選択される。

【0014】乾燥後、触媒を焼成してもよい。焼成は、乾燥ガスを用いて、固定床流通下に加熱する方法、又は、ガスを流通させずに加熱する方法のいずれも採用することができる。ガスを流通させる場合に使用されるガスの種類は、窒素、酸素、アルゴン、又は、これらガスの混合ガスが使用される。混合ガスの場合、その組成比は任意である。ガス流量は、通常触媒に対して、空間速度(SV)で20(l/hr)以上の範囲で選択される。こうして乾燥(焼成)した触媒は、還元して活性化する。還元の方法は、気相還元、又は、液相還元いずれも採用することができる。液相還元では、ヒドラジン、ソジウムボロンハイドライド( $NaBH_4$ )、蟻酸、ホルマリン等通常用いられる還元剤ならばいずれも使用可能である。気相還元では、還元性気体として水素、メタノール、又は、これら還元性気体を不活性ガスで希釈した混合ガスが使用される。その際の還元温度は、100~600℃、好ましくは、150~500℃の範囲から選ばれる。

【0015】(2)不飽和グリコールジエステルの製造

上記のようにして調製した本発明の触媒を用いた、不飽和グリコールジエステルを製造する反応は以下のようにして行う。反応原料の共役ジエン、例えばブタジエンは、必ずしも純粋なものである必要はなく、窒素ガスのような不活性ガスや、メタン、エタン、ブタン等の飽和炭化水素、又は、ブテン等のような不飽和炭化水素を含むものであってもよい。共役ジエンとしては他に、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ビベリレン等のアルキル置換ブタジエン、更に、シクロペンタジエンのような環状ジエンを使用することができる。

【0016】もう一つの反応原料であるカルボン酸は、低級脂肪酸モノカルボン酸、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等があり、特に反応性、価格の点から酢酸が好ましい。カルボン酸の使用量は共役ジエン1モルに対して、1~60モルの範囲が好ましい。上記カルボン酸は、反応試剤であるが、溶媒を兼ねて使用してもよい。また、新たに反応不活性な有機溶媒を使用してもよい。その際、使用される溶媒としては、飽和炭化水素、エステル類等がある。但し、反応媒体の50重量%以上は原料のカルボン酸であることが好ましい。

【0017】本発明の方法で使用される分子状酸素は、通常窒素等の不活性ガスで希釈されたものを用いる。例えば、空気が用いられる。純粋な酸素は、安全上の理由から好ましくはない。酸素の使用量は、反応等量以上であればよく特に制限はされない。

【0018】本発明による共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させて対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを製造する反応は、回分式、連続式いずれの方法でも行うことができる。また、触媒の状態としては、固定床式、流動床式、懸濁槽式等、任意の方法を採用することができる。反応温度は、通常20℃以上の温度で行われるが、反応速度、及び副生物の生成等を考慮すると、好適な反応温度の範囲は、50~120℃である。反応圧力は、常圧、加圧いずれも可能であるが、反応速度を高めるには加圧の方が好ましい。好適には、1~100気圧の範囲から選択される。

【0019】反応終了後、反応混合物から蒸留等の通常的手段により目的生成物である不飽和グリコールジエステルを分離し、回収した未反応の共役ジエン、カルボン酸は再び反応系に循環、再使用される。

【0020】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。なお、以下において「%」は「重量%」を示す。

【0021】実施例1

表1 一硝酸ロジウム使用一

| 実験No. | 乾燥法 | 温度  | 活性 <sup>*1</sup> | 1,4-DABE選択率          | Rh溶出量 (ppm) |
|-------|-----|-----|------------------|----------------------|-------------|
|       |     | (℃) |                  | (mol%) <sup>*2</sup> | 1~5hr 7~8hr |

<触媒の調製> 25mLメスフラスコにテルル酸( $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ) 0.556gを入れ、水7.8gを加えて溶解した。これに5.05%硝酸ロジウム硝酸溶液(NEケムキャット社製) 16.62gを加え、更に水を加えることにより25mLへメスアップした。この時の溶液の重量は、28.16gである。この溶液にシリカ(富士シリシア化学社製、Q-15、6~10メッシュ、平均細孔直径14.0nm、細孔容量0.99ml/g) 14.77gを加え約1時間浸漬した。完全にシリカ内部にまで溶液が浸透したことを確認した後、遠心脱液を行った。この時細孔内に残留した溶液の重量は16.02gであった。これより計算される、Rhの担持量は、3.0重量%、Te/Rh原子比は0.3であった。この後、この触媒を減圧下(50torr未満) 50℃で9時間乾燥した。更に水素気流下(SV; 500hr<sup>-1</sup>)、1時間で400℃まで昇温し、この温度で2時間還元した。

【0022】<ブタジエンのジアセトキシ化反応>この触媒6.18gを内径12mmのガラス管に充填し、酢酸12ml/分、ブタジエン6.4g/時、9%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 30ml/分、を流通し、反応温度80℃で8時間反応した。このうち、5~6時間、と6~7時間の2回サンプリングしガスクロマトグラフィーにより生成物を定量した。また、0~5時間の反応液及び7~8時間の反応液中に含まれるRhの溶出量を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP)により定量した。結果を表1に記す。

【0023】実施例2

減圧乾燥した温度を70℃、乾燥時間を5時間とした以外は実施例1と同様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を行った。結果を表1に記す。

【0024】実施例3

減圧乾燥した温度を100℃、乾燥時間を3時間とした以外は実施例1と同様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を行った。結果を表1に記す。

【0025】実施例4

減圧乾燥した温度を150℃、乾燥時間を3時間とした以外は実施例1と同様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を行った。結果を表1に記す。

【0026】比較例1

乾燥を、減圧下での乾燥に変えて、SV 2000hr<sup>-1</sup>の空気気流下150℃で3時間行った以外は実施例1と同様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を行った。結果を表1に記す。

【0027】

【表1】

|      |      |     |     |      |     |     |
|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 実施例1 | 減圧下  | 50  | 768 | 95.0 | 0.6 | 0.3 |
| 実施例2 | 減圧下  | 70  | 721 | 94.7 | 0.6 | 0.2 |
| 実施例3 | 減圧下  | 100 | 846 | 95.3 | 0.4 | 0.2 |
| 実施例4 | 減圧下  | 150 | 900 | 95.3 | 0.7 | 0.2 |
| 比較例1 | 空気気流 | 150 | 782 | 95.3 | 5.1 | 0.7 |

【0028】\*1:活性の評価:

反応生成物のうち

中沸点生成物 3, 4-ジアセトキシブテン  
 3-ヒドロキシ, 4-アセトキシブテン  
 1-アセトキシクロトンアルデヒド  
 1, 4-ジアセトキシブテン (1, 4-DABE)  
 1-ヒドロキシ, 4-アセトキシブテン  
 高沸点生成物 1, 4-ジヒドロキシブテン-2  
 ジアセトキシオクタトリエン  
 1, 1, 4-トリアセトキシブテン-2

の合計の生成量が1molRh、1時間当り何mmol  
 であったかで表記した (mmol生成物 / (mol Rh \* h  
 r))。

上記高、中沸点生成物の生成量の合計に以下の低沸点生  
 成物の生成量を加えた全生成物の生成量のうち、1, 4  
 -DABEの占めるmmol数の割合をmol%で表記  
 した。

【0029】\*2: 1, 4-DABE選択率

低沸点生成物 フラン  
 アクロレイン  
 モノアセトキシブテン  
 ブタノール  
 モノアセトキシ-1, 3-ブタジエン

【0030】実施例5

使用したロジウム化合物を5.00%塩化ロジウム水溶  
 液、減圧乾燥した温度を100℃、乾燥時間を2.5時  
 間、水素還元温度を450℃とした以外は実施例1と同  
 様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を  
 行った。結果を表2に記す。

【0031】実施例6

減圧乾燥後、SV 2000hr<sup>-1</sup>の空気気流下500  
 ℃で2時間焼成を行った以外は実施例5と同様に触媒を  
 調製し、ブタジエンのジアセトキシ化反応を行った。結

表2 -塩化ロジウム使用-

果を表2に記す。

【0032】比較例2

乾燥を、減圧下での乾燥に変えて、SV 2000hr<sup>-1</sup>  
 の窒素気流下90℃で3時間、更に150℃で2時間  
 行い、また水素還元温度を400℃とした以外は実施例  
 5と同様に触媒を調製し、ブタジエンのジアセトキシ化  
 反応を行った。結果を表2に記す。

【0033】

【表2】

| 実験No. | 乾燥法  | 温 度<br>(℃) | 活性* <sup>1</sup> | 1,4-DABE選択率<br>(mol%) * <sup>2</sup> | Rh溶出量 (ppm) |       |
|-------|------|------------|------------------|--------------------------------------|-------------|-------|
|       |      |            |                  |                                      | 1~5hr       | 7~8hr |
| 実施例5  | 減圧下  | 100        | 815              | 95.6                                 | 0.4         | 0.2   |
| 実施例6  | 減圧下  | 100        | 812              | 95.2                                 | 0.3         | 0.2   |
| 比較例2  | 窒素気流 | 90         | 793              | 95.3                                 | 0.9         | 0.3   |

【0034】

【発明の効果】本発明の方法によれば、固体触媒の存在  
 下、共役ジエンをカルボン酸及び分子状酸素と反応させ  
 て対応する不飽和グリコールのカルボン酸ジエステルを

製造する方法において、ロジウム化合物及びテルル化合  
 物を溶液として無機多孔質担体に担持した後、減圧下に  
 乾燥し、必要に応じて焼成後、還元して得られる触媒を  
 用いることにより、不飽和グリコールジエステルを高活

性、高選択的に得ることができ、更には、活性成分であるロジウムで、その工業的利用価値は極めて大である。  
るロジウムの溶出を最少限度に留めることができるの